

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294758

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

---

(51)Int.Cl. C08L101/00 C08K 3/04 C08K 3/22  
C08K 5/07 C08K 5/3435 C08K 5/3475  
C08L 33/04 C08L 33/20 C08L 35/00  
C08L 51/04 // C08J 5/00

---

(21)Application number : 2000-039220 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 17.02.2000 (72)Inventor : TANAKA SHUSUKE  
KITANO KOZO  
MITSUI SATOSHI

---

## (54) RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for laser marking capable of forming a clear white print by laser marking, hardly suffering discoloration by photodeterioration in a printed part and suitable for a component displaying letters, symbols and the like.

SOLUTION: The resin composition for laser marking comprises 100 pts.wt. of a thermoplastic resin (I), and incorporated therewith, 0.001-0.1 pt.wt. of carbon black and/or 0.01-1 pt.wt. of triiron tetroxide as a black colorant (II), 0-10 pts.wt. of other colorants (III) and 0.01-1 pt.wt. of an ultraviolet absorber (IV) and/or a photostabilizer (V).

---

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294758

(P2001-294758A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 J 0 0 2
	3/22	3/22	
	5/07	5/07	
	5/3435	5/3435	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-39220 (P2000-39220)

(22) 出願日 平成12年2月17日 (2000. 2. 17)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 田中 秀典

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会  
社千葉工場内

(72) 発明者 北野 幸三

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会  
社千葉工場内

(72) 発明者 三井 聡

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会  
社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザーマーキング用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザーマーキングにより鮮明な白色印字を形成することができ、印字部の光劣化による変色が小さく、文字・記号等を表示する部品用に好適なレーザーマーキング用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂 (I) 100重量部に対し、黒系着色剤 (II) としてカーボンブラック 0.001~0.1重量部及び/又は四酸化三鉄 0.01~1重量部、その他の着色剤 (III) 0~10重量部、並びに、紫外線吸収剤 (IV) 及び/又は光安定剤 (V) 0.01~1重量部を含有させてなるレーザーマーキング用樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(1)100重量部に対し、黒系着色剤(II)としてカーボンブラック0.001~0.1重量部及び/又は四酸化三鉄0.01~1重量部、その他の着色剤(III)0~10重量部、並びに、紫外線吸収剤(IV)及び/又は光安定剤(V)0.01~1重量部を含有させてなることを特徴とするレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂(1)が、ゴム質重合体(a)の存在下にシアン化ビニル系単量体(b)、芳香族ビニル系単量体(c)及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(d)(但し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及びマレイミド系単量体を除く)から選ばれた少なくとも1種類以上の単量体をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体(VI)10~50重量部、シアン化ビニル系単量体(b)5~45重量%、芳香族ビニル系単量体(c)40~90重量%及びマレイミド系単量体(e)5~55重量%からなる単量体を重合してなるマレイミド系共重合体(VII)0~50重量部、並びに、シアン化ビニル系単量体(b)3~45重量%、芳香族ビニル系単量体(c)90~20重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(d)(但し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及びマレイミド系単量体を除く)0~80重量%からなる単量体を重合してなるシアン化ビニル系共重合体(VIII)5~90重量部からなる(但し、(VI)+(VII)+(VIII)=100重量部である)組成物であり、黒系着色剤(II)として四酸化三鉄を用いることを特徴とする請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂(1)が、ゴム質重合体(a)20~80重量部の存在下に、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)50~90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10~50重量%及びシアン化ビニル系単量体(b)0~20重量%からなる単量体混合物80~20重量部をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体(IX)10~60重量部、並びに、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)50~90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10~50重量%及びシアン化ビニル系単量体(b)0~20重量%からなる単量体を重合してなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)40~90重量部からなる(但し、(IX)+(X)=100重量部である)組成物であり、黒系着色剤(II)としてカーボンブラックを用いることを特徴とする請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項4】 紫外線吸収剤(IV)が、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤から選ばれた少なくとも1種類である請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項5】 光安定剤(V)が、ヒンダードアミン系光安定剤である請求項1記載のレーザーマーキング用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載のレーザーマーキング用樹脂組成物を成形してなるレーザーマーキング用樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光照射によって白色マーキング部を形成させる用途に用いられる樹脂組成物及びそれからなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)は、成形性、耐衝撃性のバランスに優れ、OA機器や家電製品向けの用途に幅広く利用されている。このような成形品には文字等による表示が付されることが多く、従来はシルク印刷やタンポ印刷等のインキなどを用いた印刷又はシールによる表示が行われてきた。

【0003】ところが、近年になって、レーザー光線によるマーキング手法が簡便かつ効率的に行えるため、注目を集めている。この手法はレーザー光線の照射時に樹脂が発泡・分解又は樹脂表面が炭化することにより、マーキングが可能となる技術であり、このための樹脂組成に関する技術的方法として、カーボンブラック又はグラファイトを樹脂材料にブレンドする方法(特開昭57-116620号公報)、(メタ)アクリル酸エステル系単量体とビニル系単量体からなる共重合体をゴム含有スチレン系樹脂にブレンドする方法(特開平8-112968号公報)及びゴム含有スチレン系樹脂に他の熱可塑性樹脂をブレンドする方法(特開平9-100390号公報)などが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ABS樹脂又は(メタ)アクリル酸エステル系単量体含有樹脂からなる成形品に、レーザー光線による白色の印字を形成した場合、時間の経過とともに印字部に光劣化が生じ、変色する問題があった。

【0005】本発明は、かかる状況を解決するために、レーザー光線により鮮明な白色印字を形成することができ、さらに印字部の光劣化による変色を防止することができる樹脂組成物及びそれからなる成形品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、黒系着色剤を含有する樹脂組成物中に紫外線吸収剤及び/又は光安定剤を特定量添加することにより、白色印字部の光劣化による変色を防止できることを見出し、本発明をなすに至った

ものである。

【0007】すなわち本発明は、熱可塑性樹脂(Ⅰ)100重量部に対し、黒系着色剤(Ⅱ)としてカーボンブラック0.001~0.1重量部及び/又は四酸化三鉄0.01~1重量部、その他の着色剤(Ⅲ)0~10重量部、並びに、紫外線吸収剤(Ⅳ)及び/又は光安定剤(Ⅴ)0.01~1重量部を含有させてなることを特徴とするレーザーマーキング用樹脂組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について 10 説明する。

【0009】本発明における熱可塑性樹脂(Ⅰ)としては、特に限定されるものではなく、ABS樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ナイロン6樹脂、ナイロン66樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂などが挙げられる。

【0010】この熱可塑性樹脂(Ⅰ)としては、好ましくは、ゴム質重合体(a)の存在下にシアン化ビニル系単量体(b)、芳香族ビニル系単量体(c)及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(d)(但し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及びマレイミド系単量体を除く)から選ばれた少なくとも1種類以上の単量体をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体(VI)10~50重量部、シアン化ビニル系単量体(b)5~45重量%、芳香族ビニル系単量体(c)40~90重量%及びマレイミド系単量体(e)5~55重量%からなる単量体を重合してなるマレイミド系共重合体(VII)0~50重量部、並びに、シアン化ビニル系単量体(b)3~45重量%、芳香族ビニル系単量体(c)90~20重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(d)(但し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及びマレイミド系単量体を除く)0~80重量%からなる単量体を重合してなるシアン化ビニル系共重合体(VIII)5~90重量部からなる(但し、(VI)+(VII)+(VIII)=100重量部である)組成物が、耐衝撃性、耐熱性の点で好ましい。

【0011】ゴム含有グラフト共重合体(VI)が10重量部未満であると衝撃強度が十分ではなく、50重量部を越えるとレーザーマーキング性が劣る。マレイミド系共重合体(VII)が50重量部を越えると耐衝撃性が劣る。シアン化ビニル系共重合体(VIII)が5重量部未満であると耐薬品性が十分ではなく、90重量部を越えると色調安定性が劣る。

【0012】また、熱可塑性樹脂(Ⅰ)としては、他には、ゴム質重合体(a)20~80重量部の存在下に、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)50~90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10~50重量%及びシアン化ビニル系単量体(b)0~20重量 50

%からなる単量体混合物80~20重量部をグラフト重合してなるゴム含有グラフト共重合体(IX)10~60重量部、並びに、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)50~90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10~50重量%及びシアン化ビニル系単量体(b)0~20重量%からなる単量体を重合してなる不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)40~90重量部からなる(ただし、(IX)+(X)=100重量部である)組成物が、衝撃強度、レーザーマーキング性の点でより好ましい。

【0013】ゴム含有グラフト共重合体(IX)が10重量部未満でかつカルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)が90重量部を超えると耐衝撃性が劣り、ゴム含有グラフト共重合体(IX)が60重量部を超え、かつカルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)が40重量部未満であると成形加工性が劣り、さらに印字部に凹凸を生じて緻密な白色印字が困難になる。

【0014】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(VI)及び(IX)に用いるゴム質重合体(a)としては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体例としては、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソブレン、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸ブチル-メタクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ(エチレン-イソブチレン)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種又は2種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが耐衝撃性の点で特に好ましく用いられる。

【0015】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(VI)及び(IX)、マレイミド系共重合体(VII)、シアン化ビニル系共重合体(VIII)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)に用いるシアン化ビニル系単量体(b)の具体例としてはアクリロニトリル及びメタクリロニトリルなどが挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。中でもアクリロニトリルが耐薬品性の面で特に好ましい。

【0016】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(VI)及び(IX)、マレイミド系共重合体(VII)、シアン化ビニル系共重合体(VIII)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)に用いる芳香族ビニル系単量体(c)の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、オルソメチルスチレン、パラメチルスチレン、バーレーブチルスチレン及びハロゲン化スチレン

などが挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。なかでもスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが成形加工性の面で特に好ましく、さらにスチレンが好ましい。

【0017】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(VI)及びシアン化ビニル系共重合体(VIII)に用いる共重合可能な他のビニル系単量体(d)の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、及び無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸などの不飽和カルボン酸無水物などを挙げるができる。

【0018】本発明におけるマレイミド系共重合体(VI)に用いるマレイミド系単量体(e)の具体例としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルマレイミド、マレイミドなどがあり、中でもN-フェニルマレイミドが成形加工性の面で特に好ましく用いられる。

【0019】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(IX)及び不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)に用いる不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)としては、炭素数1~6のアルキル基又は置換アルキル基を持つアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルが好適であり、1種又は2種以上を用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル及び(メタ)アクリル酸2-クロロエチル等が挙げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが好ましく使用できる。

【0020】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(VI)におけるゴム質重合体(a)の含有率は、耐衝撃性の点で10~80重量%が好ましく、40~70重量%がさらに好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(VI)におけるシアン化ビニル系単量体(b)の含有率は、3~70重量%が色調安定性の点で好ましく、さらには10~40重量%が好ましい。さらに、ゴム含有グラフト共重合体(VI)における芳香族ビニル系単量体(c)の含有率は、10~80重量%が色調安定性の点で好ましく、さらには20~50重量%が好ましい。またグラフト率は10~80重量%が、グラフト成分の共重合体の還元粘度は、0.2~0.8dl/gが耐衝撃性の点で好ましい。

【0021】本発明におけるゴム含有グラフト共重合体(IX)におけるゴム質重合体(a)の含有量は、20~80重量部であることが必要である。20重量部未満であると印字部の白色度が劣り、80重量部を越えると分散性が低下し、成形品外観が悪くなる。中でも30~7

0重量部が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(IX)における単量体混合物中の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)の割合は、50~90重量%であることが必要である。50重量%未満であると印字部の白色度が劣り、90重量%を越えると分散性が低下し、成形品外観が悪くなる。中でも60~80重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(IX)における単量体混合物中の芳香族ビニル系単量体(c)の割合は、10~50重量%であることが必要である。10重量%未満であると分散性が低下し、成形品外観が悪く、50重量%を越えると印字部の白色度が劣る。中でも20~40重量%が好ましい。また、ゴム含有グラフト共重合体(IX)における単量体混合物中のシアン化ビニル系単量体(b)の割合は、0~20重量%であることが必要である。20重量%を越えると印字部の白色度が劣る。中でも0~10重量%が好ましい。

【0022】本発明における不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)は、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)50~90重量%、芳香族ビニル系単量体(c)10~50重量%及びシアン化ビニル系単量体(b)0~20重量%からなる単量体を重合してなる共重合体である。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)が50重量%未満であると印字部の白色度が劣り、90重量%を越えると分散性が低下し、成形品外観が悪くなる。また、芳香族ビニル系単量体(c)が10重量%未満であると分散性が低下し、成形品外観が悪く、50重量%を越えると印字部の白色度が劣る。また、シアン化ビニル系単量体(b)が20重量%を越えると印字部の白色度が劣る。中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)60~80重量%、芳香族ビニル系単量体(c)20~40重量%、シアン化ビニル系単量体(b)0~10重量%のものが好ましい。

【0023】本発明におけるマレイミド系共重合体(VI)を構成する単量体成分の構成割合は、シアン化ビニル系単量体(b)5~45重量%、芳香族ビニル系単量体(c)40~90重量%及びマレイミド系単量体(e)5~55重量%である。その中でも、シアン化ビニル系単量体(b)5~40重量%、芳香族ビニル系単量体(c)30~55重量%及びマレイミド系単量体(e)30~55重量%の範囲のものが耐衝撃性、耐熱性のバランスの点で好ましい。シアン化ビニル系単量体(b)が5重量%未満では耐薬品性が劣り、また4.5重量%を越えると色調安定性が低下する。また、芳香族ビニル系単量体(c)が40重量%未満であると色調安定性が低下し、90重量%を越えると耐薬品性が劣る。またマレイミド系単量体(e)が5重量%未満であると耐熱性が十分でなく、55重量%を越えると耐衝撃性が劣る。また本発明におけるマレイミド系共重合体(VI)のガラス転移温度は、耐熱性の観点から、120℃以上が好ま

しく、耐衝撃性の観点から210℃以下が好ましい。より好ましくは135～200℃である。

【0024】本発明におけるシアン化ビニル系共重合体(VIII)を構成する単量体組成は、シアン化ビニル系単量体(b)3～45重量%、芳香族ビニル系単量体

(c)90～20重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル系単量体(d)(但し、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体及びマレイミド系単量体を除く)0～80重量%であり、好ましくは、シアン化ビニル系単量体(b)10～45重量%及び芳香族ビニル系単量体(c)90～55重量%である。さらに好ましくは、シアン化ビニル系単量体(b)20～40重量%、芳香族ビニル系単量体(c)80～60重量%である。シアン化ビニル系単量体(b)が少な過ぎ、芳香族ビニル系単量体(c)が多過ぎると耐薬品性が十分でない。また、シアン化ビニル系単量体(b)が多過ぎ、芳香族ビニル系単量体(c)が少な過ぎると色調安定性が低下する。また、シアン化ビニル系共重合体(VIII)の分子量としては特に制限はないが、還元粘度が0.30～0.90dl/g、特に0.35～0.85dl/gの範囲のものが、耐衝撃性、流動性の点から好ましく用いられる。

【0025】本発明で用いる黒系着色剤(II)としては、四酸化三鉄及び/又はカーボンブラックが用いられ、さらに熱可塑性樹脂(I)の種類に応じて使い分け

ることが好ましい。

【0026】例えば、ゴム含有グラフト共重合体(VI)10～50重量部、マレイミド系共重合体(VII)0～50重量部、及びシアン化ビニル系共重合体(VIII)5～90重量部からなる(但し、(VI)+(VII)+(VIII)=100重量部である)組成物のように、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)を含有しないABS樹脂の場合は、黒系着色剤(II)として四酸化三鉄を用いることが好適であり、その不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)を含有しないABS樹脂の単独、あるいは、それにその他の熱可塑性樹脂、具体的にはポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ナイロン6樹脂等の少なくとも1種類を混合した組成物、の100重量部に対し、黒系着色剤(II)として四酸化三鉄を0.01～1重量部使用することが印字部の緻密性の点で好ましい。四酸化三鉄が0.01重量部未満であると印字部の白色性が劣り、1重量部を超えると印字部に褐色の焦げを生ずる。四酸化三鉄の平均粒子径は5μ以下であることが印字部表面の凹凸を抑制し、緻密な白色印字を得るために好ましい。

【0027】また、ゴム含有グラフト共重合体(IX)10～60重量部、並びに不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)40～90重量部からなる(ただし、(IX)+(X)=100重量部である)組成物のよう

な、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)を含有するABS樹脂の場合は、黒系着色剤(I

I)としてカーボンブラックを用いることが好適であり、その不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)を含有するABS樹脂100重量部に対し、カーボンブラックを0.001～0.1重量部含有する組成物が印字部の白色度の点で好ましい。カーボンブラックが0.001重量部未満であると印字部の白色性が劣り、0.1重量部を超えると印字部に褐色の焦げを生ずる。カーボンブラックの平均粒子径は50nm以下であることが印字部の白色度の点から好ましい。

【0028】本発明で用いることができるその他の着色剤(III)は、カーボンブラック及び四酸化三鉄以外の着色剤であり、具体的には、染料、有機顔料、無機顔料などが挙げられ、なかでも、酸化チタンが耐光性及び印字部の白色度、及び印字の最のレーザー光線出力を低減する点で好ましい。その他の着色剤の配合量は熱可塑性樹脂(I)100重量部に対して0～10重量部である。その他の着色剤(III)が10重量部を超えると耐衝撃性が著しく低下する。

【0029】本発明で用いる紫外線吸収剤(IV)としては特に制限はないが、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などの紫外線吸収剤、具体的には2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどが好ましく用いられる。

【0030】本発明に用いる光安定剤(V)としては特に制限はないが、ヒンダードアミン系、具体的にはビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケートなどが好ましく用いられる。

【0031】本発明で用いる紫外線吸収剤(IV)及び/又は光安定剤(V)は、単独で、あるいは複数種を併用して使用することが可能であり、熱可塑性樹脂(I)の種類に応じて単独であるいは併用で使用される。例えば、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)を含有しないABS樹脂の単独、あるいはそれにその他の熱可塑性樹脂、具体的にはポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ナイロン6樹脂等の少なくとも1種類を混合した組成物に対しては、光安定剤(V)を単独、もしくは紫外線吸収剤(IV)と光安定剤(V)とを併用して使用することが機械的物性、印字部の耐光性の点で好ましい。また、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体(f)を含有するABS樹脂に対しては、紫外線吸収剤(IV)を単独で使用することが印字部の白色度及び耐光性の点で好ましい。

【0032】本発明で用いる紫外線吸収剤(IV)及び/又は光安定剤(V)は、熱可塑性樹脂(I)100重量部に対し、0.01～1重量部であることが必要である。紫外線吸収剤(IV)及び/又は光安定剤(V)が0.01重量部未満であると印字部の耐光性が十分ではなく、紫外線吸収剤(IV)及び/又は光安定剤(V)が1重量部を超えると金型面に紫外線吸収剤又は光安定剤

のブリードアウトを生じ、成形性が悪くなる。

【0033】本発明においては、さらに必要に応じて、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系酸化防止剤、トリス(ミックスド、モノ及びジノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニル・イソデシルホスファイトなどのリン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピネート、ジミリスチルチオジプロピネートジアステリアルチオジプロピネートなどのイオウ系酸化防止剤、ヒドロキシアルキルアミン、スルホン酸塩などの帯電防止剤、エチレンビスステアリルアミド、金属石鹸などの滑剤、ガラス繊維、カーボン繊維などの無機充填材、ポリプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノール-A、臭素化エポキシオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマー等の含ハロゲン系化合物、りん系化合物、三酸化アンチモン等の難燃剤・難燃助剤なども添加することも可能である。

【0034】以下、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の製造方法について述べる。

【0035】本発明で用いるゴム含有グラフト共重合体(VI)及び(IX)、マレイミド系共重合体(VII)、ビニル系共重合体(VIII)、不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体(X)のそれぞれの製造方法については特に制限はなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法及びそれらの組み合わせによる通常の方法により製造することができる。ゴム質重合体による変性手段としては、主としてゴム質重合体の存在下で樹脂相を形成する単量体を乳化重合法、乳化-懸濁重合法、塊状重合法などでグラフト重合する方法が採用される。この際、機械的特性の観点からグラフト率は15~100wt%であることが好ましく、より好ましくは20~70wt%である。

【0036】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物の製造方法に関しては、バンバリーミキサー、ロール及び単軸又は多軸押出機で熔融混練するなどの種々の方法を採用することができる。

【0037】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形、ガスアシスト成形等の熱可塑性樹脂の成形に用いられる通常の方法によって成形することができ、特に制限されるものではない。

【0038】これらの成形品の用途については、電気、電子、自動車、機械、雑貨など特に制限はないが、本発明の成形品の特徴から、文字や記号等が印字・表示される用途に有効である。なかでもOA機器・電気・電子製品のハウジング及び冷蔵庫の構造体部品、パチンコの受け皿等の雑貨用途、トイレ・台所等のサニタリー用途、自動車用内外装材の文字や記号等を印字・表示される部位に適用することができる。

【0039】【物性の測定法】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物に関する特性の測定方法を下記する。なお、レーザーマーキング用樹脂組成物、成形品の特性については、射出成形により製造した測定サンプルで、下記試験法に準拠し測定した。

(1) ゴム含有グラフト共重合体(VI)、(IX)のグラフト率

グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加え、3時間還流し、この溶液を8800r.p.m.(10000G)で40分間遠心分離後、不溶分を濾過し、この不溶分を60℃で5時間減圧乾燥し、重量(n)を測定した。グラフト率は、下記式より算出した。ここで、Lはグラフト共重合体のゴム含有量である。

$$\text{グラフト率}(\%) = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

(2) 還元粘度( $\eta_{sp}/c$ )

ウベローデ粘度計を使用し、測定温度30℃、試料濃度0.4g/dlのメチルエチルケトン溶液より測定した。

(3) ガラス転移温度

東洋ボールドウィン社製の自動動的粘弾性測定器(バイブロン:DDV-II-EA)を用いて測定した。

(4) 黒色着色剤(II)の平均粒子径

N<sub>2</sub>ガス吸着法によりBET比表面積を測定し、得られた比表面積値より平均粒子径を算出した。

(5) レーザーマーキング性(マーキング部の白色度、耐光性)

マーキング部の白色度: 射出成形により製造した測定サンプルの表面に、Nd:YAGレーザーマーカにより、波長1064nmでマーキング部を形成し、その印字部分の白色度を、大日精化工業社製カラーコンピューター(カラコムシステム)を用いて、白色度指数W1を測定し、W1値40以上のものを○、40未満を×として評価した。

【0040】マーキング部の耐光性: 上記と同様にYAGレーザーマーカによりマーキング部を形成したサンプルを、アトラス社製キセノン・ウェザーメーターCi35の内部にセットした後、ブラックパネル温度55℃、照度0.7W/m<sup>2</sup>の条件で300時間照射し、大日精化工業社製カラーコンピューター(カラコムシステム)を用いて、照射前後の色差ΔE値を測定し、ΔE値が2.0以下のものを○、2.0を超えるものを×として評価した。

(6) 成形性(金型ブリードアウト性)

100mm×50mm×2mm角板を射出成形機により30枚作成し、金型面に曇りが生じなかった場合を○、金型面に曇りが生じた場合を×として評価した。

(7) 耐衝撃性(Izod衝撃)

ASTM D256(12.7mmノッチ付き、23℃)に準じて測定した。



(8) 耐熱性 (6.4 mm DTL)

6.4 mm DTL (荷重握み温度) を、ASTM D648 (1.82 MPa/cm<sup>2</sup>) に準じて測定した。

【0041】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示す。

【0042】【参考例1】 ゴム含有グラフト共重合体 (VI) の製造

窒素置換した反応器に純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部及びポリブタジエンラテックス (ゴム粒子径0.3 μm, ゲル含有率85%) 50部 (固形分換算) を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点をも重合開始としてモノマ (スチレン35部、アクリロニトリル15部) 及び $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部及び純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄、濾過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体 (VI) を得た。このグラフト共重合体 (VI) のグラフト率は45%であった。

【0043】【参考例2】 マレイミド系共重合体 (VI) の製造

容量が20Lで、バッフル及びファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁安定剤として特公昭45-24151号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にアクリロニトリル10部、スチレン50部、N-フェニルマレイミド40部、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.46部、及び2,2'-アゾビスイソブチルニトリル0.15部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し110分重合を行った。その後、100℃まで50分かけて昇温し重合を完結させた。その後、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、アクリロニトリル10重量%、スチレン50重量%、N-フェニルマレイミド40重量%のマレイミド系共重合体 (VII) を得た。このマレイミド系共重合体 (VII) のガラス転移温度は167℃、重量平均分子量/数平均分子量の比は2.4であった。

【0044】【参考例3】 シアン化ビニル系共重合体 (VIII) の製造

容量が20Lで、バッフル及びファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁安定剤として特公昭45-24151号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内

を窒素ガスで置換した。次にアクリロニトリル32部、スチレン4.0部、 $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.46部、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.39部、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル0.05部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58℃に昇温し重合を開始した。重合開始から15分が経過した後オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプからのスチレン64部を110分かけて添加した。この間、反応温度を65℃まで昇温した。スチレンの反応系への添加終了後、50分かけて100℃まで昇温した。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、アクリロニトリル10重量%、スチレン50重量%のシアン化ビニル系共重合体 (VIII) を得た。このシアン化ビニル系共重合体 (VIII) の還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) は0.55dl/gであった。

【0045】【参考例4】 ゴム含有グラフト共重合体 (IX) の製造

窒素置換した反応器に純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部及び重量平均粒子径が0.2 μmであるポリブタジエンラテックス50部 (固形分換算) を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点をも重合開始としてメタクリル酸メチル36部、スチレン12部、アクリロニトリル2部及び $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロパーオキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部及び純水25部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。得られたゴム含有グラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和後、洗浄、濾過、乾燥してゴム含有グラフト共重合体 (IX) を得た。このゴム含有グラフト共重合体 (IX) のグラフト率は45wt%であった。

【0046】【参考例5】 不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (X) の製造

容量が20Lで、バッフル及びファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁安定剤として特公昭45-24151号公報記載のメタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次にメタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部及び $\alpha$ -ブチルメルカプタン0.2部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し重合を開始した。15分かけて反応温度を65℃まで昇温したのち、50分かけて100℃まで昇温した。以降は、通常の方法に従って、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない不飽和カルボン酸アルキルエステル系共重合体 (X) を得



た。

【0047】【参考例6】 黒系着色剤 (II)

A1: シーアイ化成社製 "NanoTek"  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
(平均粒子径 30 nm)

A2: 四酸化三鉄 (平均粒子径 1000 nm)

A3: 四酸化三鉄 (平均粒子径 10000 nm)

A4: 三菱化学 (株) 製三菱カーボンブラック #960  
(平均粒子径 18 nm)

A5: 三菱化学 (株) 製三菱カーボンブラック #30  
(平均粒子径 84 nm)

【参考例7】 その他の着色剤 (III)

B1: 二酸化チタン

【参考例8】 紫外線吸収剤 (IV)

C1: 共同薬品 (株) 製 "Viosorb" 520  
(ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)

C2: 共同薬品 (株) 製 "Viosorb" 130  
(ベンゾフェノン系紫外線吸収剤)

【参考例9】 光安定剤 (V)

D1: 東レ (株) 製 BTPS (ヒンダードアミン系光安定剤)

【参考例10】 熱可塑性樹脂 (I)

E1: 出光化学 (株) 製 "タフロン" A1900 (ポリカーボネート樹脂)

E2: 東レ (株) 製 "トレコン" 1400S (ポリブチレンテレフタレート樹脂)

E3: 東レ (株) 製 "アミラン" 1010 (ナイロン6樹脂)

【参考例11】 その他の添加剤

F1: 大日本インキ工業 (株) 製 "ブラサーム" ECX-30 (難燃剤)

F2: 第一工業製薬 (株) 製 "ピロガード" SR-245 (難燃剤)

F3: 三酸化アンチモン (難燃助剤)

F4: 大八化学 (株) 製 PX-200 (難燃剤)

G1: 東レ (株) 製 "トレカ" チョップド糸 (炭素繊維)

G2: 備北粉化工業 (株) 製  $\mu$ -POWDER 3S  
(炭酸カルシウム)

G3: 日東紡績 (株) 製ガラスチョップドストランド CS-331B (ガラス繊維)

G4: (株) 山口雲母工業所製 "ミカレット" 21PU (白雲母)

【実施例1~70、比較例1~10】 参考例記載の熱可塑性樹脂 (I) 100重量部に、黒系着色剤 (II)、その他着色剤 (III)、紫外線吸収剤 (IV)、光安定剤 (V) 等を、表1~8に示す通りの組成で用い、ヘンシェルミキサーを用いて均一に混合し、小型押出機を用いてペレット化して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物から射出成形による成形品を製造して評価した結果は表1~8に示す通りであった。

【0048】 表1~8の結果から、本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物は、比較例の樹脂組成物と比較して、印字部の白色度及び耐光性に優れていることがわかる。

【0049】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
熱可塑性樹脂 (I)	ゴム含有グラフト共重合体 (VI)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	マレイミド系共重合体 (VII)						30	30	30	30	30
	シアニ化ビニル系共重合体 (VIII)	70	70	70	70	70	40	40	40	40	40
黒系着色剤 (II)	四酸化三鉄 A1	0.5	0.3	0.3	0.1	0.05	0.6	0.3	0.3	0.1	0.05
	四酸化三鉄 A2										
	四酸化三鉄 A3										
その他の着色剤 (III)											
紫外線吸収剤 (IV)		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
光安定剤 (V)		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
マーキング部の白色度 WI 値		81	70	72	58	46	78	70	69	52	44
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
マーキング部の耐光性 ΔE 値		9	2	4	2	3	2	2	2	3	2
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形性 (金型ブリードアウト性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (12.7mm 衝撃値) (MPa)		240	244	238	237	238	203	194	198	189	192
耐熱性 (6.4mm DTL) (°C)		89	88	88	89	88	101	100	102	100	100

2

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
熱可塑性樹脂 (I)										
ゴム含有グラフト共重合体 (M)	30	30	30	30	30	30	30	30		
マレイミド系共重合体 (N)					30	30	30	30		
シアニ化ビニル系共重合体 (W)	70	70	70	70	40	40	40	40		
ゴム含有グラフト共重合体 (X)									30	30
不飽和カルボン酸アルキルエステル系 共重合体 (Y)									70	70
色素着色剤 (H)										
四酸化三鉄 A1	0.6	0.3			0.6	0.3				
四酸化三鉄 A2			0.6	0.3			0.6	0.3		0.005
四酸化三鉄 A3										
カーボンプラック A4										
カーボンプラック A5										
その他の着色剤 (III)										
B1										
紫外線吸収剤 (IV)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	0.3
C1										
D1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
光安定剤 (V)										
マーキング層の白色度 W1値	69	61	52	42	67	58	51	43	64	44
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
マーキング層の耐光性 ΔE値	2	3	2	4	3	3	3	2	2	2
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形性 (金型ブリードアウト性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (12.7mmφ衝撃強さ) (MPa)	232	239	241	236	192	191	195	197	147	144
耐熱性 (6.4mmDTL) (℃)	88	88	88	89	101	100	100	102	85	87

表 3

試験項目	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
熱可塑性樹脂 (I)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
イオン含有グラフト共重合体 (M)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
マレイミド系共重合体 (W)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
シアニン化ビニル系共重合体 (W)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
系系着色剤 (H)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
四酸化三鉄 四酸化三鉄 四酸化三鉄	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3	A1 A2 A3
その他の着色剤 (出)	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
紫外線吸収剤 (N)	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
光安定剤 (V)	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1
マーキング部の白色度 W1値	78	81	86	86	86	86	86	86	86	86
マーキング部の耐光性 ΔE値	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
成形性 (金型ブリードアウト性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (12.7mmφ衝撃値) (MPa)	235	232	211	192	179	191	189	174	165	145
耐熱性 (6.4mmDTL) (°C)	89	88	88	87	87	101	100	102	99	99

表 4

		実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40
熱可塑性樹脂 (I)	ゴム含有グラフト共重合体 (VI)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	マレイミド系共重合体 (VII)	70	70	70	70	70	30	30	30	30	30
	シアニ化ビニル系共重合体 (VIII)						40	40	40	40	40
黒系着色剤 (II)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
四酸化三鉄 四酸化三鉄 四酸化三鉄		A1 A2 A3									
その他の着色剤 (III)		B1									
紫外線吸収剤 (IV)		C1	0.05	0.3			0.01	0.05	0.3		
光安定剤 (V)		D1	0.05	0.3	0.3	0.5	0.01	0.05	0.3	0.3	0.5
マーキング部の白色度 W1値		73	72	74	70	73	69	71	70	70	78
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
マーキング部の耐光性 ΔE値		14	8	1	3	1	15	10	1	2	1
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形性 (金型ブリードアウト性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (12.7mm/20度衝撃度) (MPa)		237	242	240	240	233	184	198	195	197	192
耐熱性 (6.4mmDTL) (°C)		89	89	89	88	88	102	101	101	100	101

表 5

熱可塑性樹脂 (I)	ゴム含有グラフト共重合体 マレイミド系共重合体 シアニ化ビニル系共重合体	PC樹脂 PBT樹脂 PA6樹脂	E1 E2 E3	四酸化三鉄	A1	CT	D1	F1 F2 F3 F4	その他の重合剤	マーキング部の白色度	WI値	マーキング部の耐光性	ΔE値	成形性 (金型ブリードアウト性)	耐衝撃性 (12.7mm(1/2)衝撃差) (MPa)	耐熱性 (6.4mmDTL) (℃)
実施例 41	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 42	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 43	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 44	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 45	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 46	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 47	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 48	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 49	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
実施例 50	30				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0054]

[表6]

【 0 0 5 5 】

40 【表7】



表 7

試験項目 (I)	試験条件 (II)	試験例 61	試験例 62	試験例 63	試験例 64	試験例 65	試験例 66	試験例 67	試験例 68	試験例 69	試験例 70
熱可塑性樹脂 (I)	ゴム含有グラフト共重合体 (IX)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	不飽和カルボン酸アルキルエステル系 (X)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
黒系着色剤 (II)		0.05	0.03	0.01	0.005	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
カーボンブラック A4 カーボンブラック A5											
その他の着色剤 (III)											
紫外線吸収剤 (IV)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.02	0.6	0.02	0.3	0.6
光安定剤 (V)											
マーキング部の白色度 W1値		89	79	74	65	52	64	63	64	66	67
マーキング部の耐光性 ΔE値		6	5	8	7	8	18	3	17	7	3
成形性 (金型ブリードアウト性)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (12.7mm/20mm衝撃速さ) (MPa)		147	144	145	146	144	140	142	149	150	145
耐熱性 (6.4mmDTL) (℃)		86	85	85	86	86	85	85	85	84	85

表 8

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
熱可塑性樹脂 (I)	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体	30 (M) マレイミド系共重合体 70 (W) シアニ化ビニル系共重合体
ゴム含有グラフト共重合体 (IX) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系 共重合体										
黒系着色剤 (II)	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック	0.3 A1 四酸化三鉛 A4 カーボンブラック
その他の着色剤 (III)										
紫外線吸収剤 (IV)			1.5 C1 G2	1.5 C1 G2	1.5 C1 G2	0.3 B1	0.3 B1	0.001 B1	0.3 B1	0.3 B1
光安定剤 (V)		0.001 D1	1.5 D1	1.5 D1	1.5 D1	3 D1	3 D1	3 D1	3 D1	3 D1
マーキング部の白色度 W1値	73 ○	75 ○	72 ○	73 ○	72 ○	31 X	64 ○	65 ○	65 ○	62 ○
マーキング部の耐光性 ΔE値	28 X	26 X	1 ○	1 ○	1 ○	62 ○	32 X	27 X	1 ○	2 ○
成形性 (金型ブリードアウト性)	○	○	X	X	X	○	○	○	X	X
耐衝撃性 (12.7mmIzod衝撃値) (MPa)	245	246	234	232	233	62	144	146	132	131
耐熱性 (6.4mmDTL) (°C)	89	89	86	86	85	83	85	84	80	81

【0057】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用樹脂組成物による成形品は、レーザーマーキングにより鮮明な白

色印字を形成することができ、印字部の光劣化による変色小さいので、文字・記号等を表示する部品用として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 K	5/3475	C 0 8 K	5/3475
C 0 8 L	33/04	C 0 8 L	33/04
	33/20		33/20
	35/00		35/00
	51/04		51/04
// C 0 8 J	5/00	C 0 8 J	5/00
	C E R		C E R

F ターム (参考) 4F071 AA02 AA12X AA13 AA22  
 AA33 AA33X AA34X AA36X  
 AA44 AA46 AA50 AA54 AA55  
 AA77 AA77X AB03 AB18  
 AC07 AC12 AE05 AE09 AG15  
 BB05 BB06 BC07  
 4J002 AA011 BG10Y BH02X BN06W  
 BN12W BN15W CF214 CH00  
 DA036 DE116 DE117 DE136  
 DE138 EE039 EU079 EU179  
 FD049 FD059 FD096 FD097  
 FD098

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**